

541,480

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
22. Juli 2004 (22.07.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/061397 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **G01F 1/00**,  
C30B 29/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/004191

(22) Internationales Anmeldedatum:  
19. Dezember 2003 (19.12.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
103 00 080.1 4. Januar 2003 (04.01.2003) DE

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): DEUTSCHE TELEKOM AG [DE/DE]; Friedrich-Ebert-Allee 140, 53113 Bonn (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BUSE, Karsten [DE/DE]; Brunnenstrasse 42, 53123 Bonn (DE). HUKRIEDE, Jörg [DE/DE]; Poststrasse 29, 49525

Lengerich (DE). MÜLLER, Manfred [DE/DE]; Kekuléstrasse 15, 53115 Bonn (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: DEUTSCHE TELEKOM AG; Rechtsabteilung (Patente) PA10, Am Kavalleriesand 3, 64295 Darmstadt (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, CA, CN, JP, PL, US.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**WO 2004/061397 A1**

(54) Title: INCREASING OF RESISTANCE OF CRYSTALS TO OPTICAL DAMAGE

(54) Bezeichnung: ERHÖHUNG DER RESISTENZ VON KRISTALLEN GEGEN „OPTICAL DAMAGE“

(57) Abstract: The invention relates to a method for desensitising a crystal exhibiting non-linear optical properties, in particular a lithium niobate or lithium tantalate crystal against damage of exposure to light action ( optical damages ). The similar type damages are caused by refraction index modifications induced by light. The dark conductivity of the crystal is increased by doping with extrinsic ions.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Desensibilisierung eines Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat Kristalls, gegen Schadennahme bei intensiver Lichteinwirkung („optical damage“), wobei der Schaden durch lichtinduzierte Änderungen der Brechungsindizes hervorgerufen wird und wobei die Dunkelleitfähigkeit des Kristalls durch Dotierung mit extrinsischen Ionen erhöht wird.

**Erhöhung der Resistenz von Kristallen gegen „Optical Damage“**

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Desensibilisierung eines Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines

5 Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristalls, gegen Schadennahme bei intensiver Lichteinwirkung („optical damage“), wobei der Schaden durch lichtinduzierte Änderungen der Brechungsindizes hervorgerufen wird.

Lithiumniobat und Lithiumtantalat sind oxidische Kristalle, die zahlreiche Anwendungen in der nichtlinearen Optik finden. So dienen sie beispielsweise in 10 der integrierten Optik als Substrate für die Wellenleiterherstellung. Mittels des elektrooptischen Effekts lassen sich durch Anlegen einer Spannung die Brechungsindizes des Kristalls verändern, was Lithiumniobat zu einem vielfach verwendeten Material beim Bau schneller Modulatoren für die Telekommunikation macht. In den Bereichen der Frequenzverdopplung und der Frequenzkonversion 15 von Laserlicht ist Lithiumniobat aufgrund seiner großen nichtlinearen Koeffizienten ein wichtiges Material. Insbesondere hat die Möglichkeit, das Material periodisch zu polen (PPLN – „periodically poled lithium niobate“), zu vielen bedeutenden Anwendungen geführt. So wird PPLN beispielsweise zum Bau durchstimmbarer 20 Lichtquellen, sogenannter optischer parametrischer Oszillatoren („OPO's“), genutzt. Bei allen hier exemplarisch genannten Anwendungen kann der optische Schaden als Problem auftreten.

Für OPO's werden Volumenkristalle verwendet, die beispielsweise 20 mm lang sind und einen Querschnitt von  $1 \times 5 \text{ mm}^2$  haben. Da in der Regel höhere 25 Intensitäten zu höheren Effizienzen der beteiligten Prozesse führen, ist es erstrebenswert, die Bauteile bei möglichst hohen Lichtintensitäten zu betreiben. Zur optimalen Ausnutzung der nichtlinearen Eigenschaften des Kristalls wird daher intensives Laserlicht mittels Linsen in das Material fokussiert oder das Licht wird im Kristall in Wellenleitern geführt. Dabei ergibt sich allerdings folgendes Problem: 30 Die Kristalle reagieren auf die hohen Intensitäten durch Veränderung ihrer Materialeigenschaften. Dieser Effekt wird als „optischer Schaden“ („optical damage“) bezeichnet. Er führt dazu, dass durch das Material geführte

Laserstrahlen stark aufgefächert und gestreut werden und somit ihr Intensitätsprofil verändern. In Folge dessen nimmt die durch den Wellenleiter geführte Lichtleistung stark ab. In Volumenkristallen treten zudem Linseneffekte auf, die die Strahlen fokussieren oder defokussieren können, so dass das 5 sorgfältig berechnete optische Bauelement seine Funktion nicht mehr erfüllen kann. Dabei tragen zum optischen Schaden in Lithiumniobat und Lithiumtantalat zwei Effekte bei, die unabhängig voneinander auftreten können:

Als erstes ist der sogenannte „photorefraktive Effekt“ zu nennen, der bei 10 Bestrahlung des Kristalls mit Licht im sichtbaren Spektralbereich zu einer Umverteilung von Ladungen zwischen Störstellen im Material führt. Die Ladungsträger werden in den beleuchteten Bereichen angeregt, bewegen sich durch den Kristall hindurch und werden letztlich an Störstellen in unbeleuchteten Bereichen wieder eingefangen. In Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-Kristallen ist dabei der volumenphotovoltaische Effekt der dominierende Ladungsantrieb. Die 15 Ladungsumverteilung bewirkt den Aufbau von elektrischen Raumladungsfeldern im Material, die den Brechungsindex über den elektrooptischen Effekt modulieren. Diese lichtinduzierten Brechungsindexinhomogenitäten verursachen optischen Schaden.

Dabei tragen gerade in Fall von Lithiumniobat und Lithiumtantalat verschiedene 20 Arten von Störstellen zum lichtinduzierten Ladungstransport bei. So wird unterschieden zwischen intrinsischen, also materialeigenen, und extrinsischen, also materialfremden Störstellen. Die wichtigste extrinsische Störstelle ist Eisen, das in Lithiumniobat und Lithiumtantalat als  $Fe^{2+}$  und  $Fe^{3+}$  vorkommt. Dabei wirkt  $Fe^{2+}$  als Spender und  $Fe^{3+}$  als Fänger für Elektronen, die durch Lichteinstrahlung 25 im Material umverteilt werden können. Schon eine geringe Verunreinigungsmenge an Eisen reicht aus, um starke lichtinduzierte Raumladungsfelder aufzubauen und damit störenden optischen Schaden zu erzeugen. Die schwer zu kontrollierende Restverunreinigung des Kristalls an Eisen ist daher ein grundsätzliches Problem. Zwar ist es durch optimierte Herstellungsverfahren mittlerweile gelungen, 30 kommerziell erhältliche Lithiumniobat-Kristalle mit verhältnismäßig geringen Eisenverunreinigungen herzustellen, bei denen die Eisenkonzentration bei nur wenigen ppm (parts per million) liegt, dennoch kann der optische Schaden nicht

vollständig unterdrückt werden. Neben dem Eisen bilden auch andere Übergangsmetalle extrinsische, den optischen Schaden verstärkende Störstellen in Lithiumniobat und Lithiumtantalat. Beispiele hierfür sind Kupfer, Mangan, Chrom oder Cer.

5 Die wichtigsten intrinsischen, den Ladungstransport unterstützende Störstellen in Lithiumniobat bilden im Kristallgitter fehlplazierte Niob-Ionen, die an einem Lithiumplatz eingebaut sind. Diese Störstellen sind in kongruent schmelzendem Lithiumniobat schon aus thermodynamischen Gründen immer in einer gewissen Konzentration zu finden. Durch Lichteinstrahlung können von diesen Störstellen  
10 Elektronen abgelöst und im Material umverteilt werden, so dass sich ein optischer Schaden durch Raumladungsfelder ergibt.

Die Eisenstörstellen und die fehlplatzierten Niob-Ionen befinden sich energetisch gesehen in der Bandlücke des Kristalls. Bezogen auf das Leitungsband liegt Eisen dabei energetisch tiefer, fehlplatziertes Niob dagegen flacher. Dieses Schema wird  
15 auch als „Zwei-Zentren-Modell“ bezeichnet. Durch Einstrahlung von intensivem Licht können Elektronen von den Störstellen ins Leitungsband angeregt werden, wo sie nach dem Umherwandern von anderen Störstellen wieder eingefangen werden. Andererseits können Ladungsträger aber auch durch direkte Übergänge von einer Störstellensorte in die andere gelangen, ohne dass ein Umweg über das  
20 Leitungsband nötig wird.

Als weiterer Effekt trägt der thermooptische Effekt zum optischen Schaden bei. Dieser beschreibt die Änderung der Brechungsindizes des Materials in Abhängigkeit von der Temperatur. Wenn ein stark fokussierter Laserstrahl auf den Kristall trifft, so werden mitunter Intensitäten im Bereich vieler Gigawatt pro  
25 Quadratmeter erreicht. Wird ein Teil des Lichts vom Material absorbiert, so wandelt sich die Lichtenergie in Wärmeenergie um, und der Kristall erhitzt sich lokal. Dies führt ebenfalls zu lokalen Änderungen des Brechungsindex und damit zu optischem Schaden.

Im Stand der Technik sind verschiedene Methoden bekannt, den optischen  
30 Schaden in Lithiumniobat oder –tantalat zu vermindern. Diese Verfahren lassen sich in sechs Untergruppen unterteilen, die im folgenden kurz skizziert werden:

Der durch Lichteinstrahlung erzeugte optische Schaden in handelsüblichen Lithiumniobat-Kristallen kann gemindert werden durch Heizen der Kristalle auf Temperaturen bis typischerweise 200°C. Diese Methode ist weit verbreitet und wird insbesondere für Anwendungen in der Frequenzverdopplung und in OPO's eingesetzt. Sie dient auch zur thermischen Abstimmung der Phasenanpassungs-Wellenlänge der Strahlung. Dabei müssen die geänderten Brechungsindizes des Materials bei der Arbeitstemperatur in die Konzeption der Bauteile einbezogen werden. Das ist aber kein Problem, da die Temperaturerhöhung homogen über den ganzen Kristall erfolgt, wenn dieser von außen mit einem geeigneten Heizer homogen erwärmt wird. Die Ursache des Effekts wird folgendermaßen gedeutet: Durch das Heizen des Materials wird die elektronische Photoleitfähigkeit stark erhöht. Dadurch werden die lichtinduzierten Raumladungsfelder praktisch kurzgeschlossen, wodurch sich der optische Schaden dramatisch verringert.

Es ist zudem bekannt, den Kristall zur Minderung des optischen Schadens mit Magnesium, Zink oder Indium zu dotieren. Diese Methode zielt darauf ab, den optischen Schaden durch Elimination des zweiten, flachen Zentrums zu beseitigen, indem große Mengen Magnesium, Zink oder Indium der Kristallschmelze zugesetzt werden. Problematisch ist allerdings, dass zu einer akzeptablen Beseitigung des optischen Schadens eine so hohe Konzentration der Verunreinigungen im Kristall erforderlich ist (im Fall des Mg ca. 5 mol%), dass sich die optische Qualität der Kristalle stark verschlechtert. Insbesondere die Homogenität des Kristalls leidet, so dass das Material für Anwendungen nicht in Frage kommt, bei denen es großer Kristalle bedarf. Gerade diese sind aber von besonderem Interesse, da große Kristalle die Effizienzen der nichtlinearen Prozesse enorm steigern. Auch hier wird die periodische Polbarkeit der Kristalle durch die Magnesium-Dotierung erschwert. Derart dotiertes Lithiumniobat und – tantalat findet kaum kommerzielle Anwendung, da es auch preislich in keinem Verhältnis zu handelsüblichen undotierten Kristallen steht.

Als weitere Methode bietet sich die Geometrie entlang der c-Achse an. Dabei wird ausgenutzt, dass die den optischen Schaden verursachenden Raumladungsfelder sich in erster Linie entlang der kristallographischen c-Achse im Material aufbauen. Für integriert-optische Komponenten ist es daher zweckmäßig, die optischen

Wellenleiter entlang der c-Achse verlaufen zu lassen, um damit den optischen Schaden zu minimieren. Dadurch bauen sich die störenden Raumladungsfelder entlang des Wellenleiters und nicht senkrecht dazu über dessen Querschnitt auf.

Zudem ist es bekannt, periodisch gepoltes Lithiumniobat (PPLN) zu verwenden.

- 5 Das PPLN zeichnet sich dadurch aus, dass die Richtung der kristallographischen c-Achse räumlich periodisch invertiert ist. Das bewirkt, dass der Kristall in viele kleine Domänen unterteilt wird, die typischerweise eine Breite von nur wenigen Mikrometern haben. Da sich angrenzende Bereiche positiver und negativer Nettoladung gegenseitig aufheben, wird die über einen großen Kristallbereich integrierte lichtinduzierte Ladungsumverteilung stark ineffizient. Das wiederum führt zu einer starken Verminderung des optischen Schadens, da die resultierenden Raumladungsfelder verhältnismäßig klein sind. Trotzdem kann schon dieser geringe Effekt eine Verletzung der Phasenanpassbedingungen und damit den Ausfall des Bauteils nach sich ziehen.
- 10
- 15 Zur Minderung des Schadens kann auch stöchiometrisches Lithiumniobat eingesetzt werden. Darunter wird eine Kristallzusammensetzung verstanden, die bezogen auf die Gesamtzahl der Lithium- und Niob-Ionen einen Anteil von ca. 50 % Lithium-Ionen enthält. Handelsübliches, sogenanntes „kongruent schmelzendes“ Material hat dagegen nur einen Gehalt von 48.4 % Lithium.
- 20 Stöchiometrisches Lithiumniobat zeichnet sich durch einen starken Anstieg der Photoleitfähigkeit aus. Dadurch werden die lichtinduzierten Raumladungsfelder kurzgeschlossen und der optische Schaden reduziert. Wie im Fall des magnesiumdotierten Materials tritt auch bei stöchiometrischen Kristallen das Problem auf, dass das Material nicht reproduzierbar hergestellt werden kann. Dies verhindert den kommerziellen Einsatz solcher Kristalle.
- 25

Eine weitere Möglichkeit ist, integriert-optische Wellenleiter einzusetzen, bei denen die zur Lichtführung notwendige Erhöhung des Brechungsindex durch chemischen Protonenaustausch geschieht (APE – „annealed proton exchange“). Solche zeigen im Gegensatz zu konventionell durch Titaneindiffusion hergestellten Wellenleitern einen stark verminderten optischen Schaden. Dieser Effekt wird folgendermaßen gedeutet: Den im Material vorhandenen Protonen wird die

Eigenschaft zugeschrieben, den Reduktionsgrad  $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$  der vorhandenen Restverunreinigung an Eisen zu verändern. Wenn viele Protonen im Material vorhanden sind, so soll dies dazu führen, dass  $Fe^{2+}$  in  $Fe^{3+}$  umgeladen wird. Die Anfälligkeit des Materials gegenüber optischem Schaden ist damit stark 5 vermindert. Titaneindiffundierte Wellenleiter in Lithiumniobat zeigen genau den umgekehrten Effekt. Hier wird spekuliert, dass das eindiffundierte Titan dazu führt, dass  $Fe^{3+}$  in  $Fe^{2+}$  umgewandelt wird. In der Tat sind titaneindiffundierte Wellenleiter sehr viel sensibler gegenüber optischem Schaden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nunmehr, ein Verfahren zu schaffen, 10 das sich mit einfachen Mitteln kostengünstig umsetzen lässt und mit dem Kristalle mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat, effizient gegen optischen Schaden desensibilisiert werden können.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren nach Anspruch 1 gelöst.

Die generelle Idee der Erfindung liegt darin, die Anfälligkeit der Kristalle auf 15 optischen Schaden dadurch zu reduzieren, dass die Dunkelleitfähigkeit des Materials durch geeignete Behandlungen gesteigert wird. Das führt dazu, dass die den optischen Schaden verursachenden Raumladungsfelder kurzgeschlossen werden, so dass sich der Effekt nicht so stark ausprägen kann. Eine gezielte Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit kann dabei erfindungsgemäß auf verschiedene 20 Art und Weise geschehen:

Zum einen kann die Protonenkonzentration des Materials gesteigert werden. So ist es bekannt, dass die Dunkelleitfähigkeit undotierter und schwach eisendotierter Lithiumniobat-Kristalle von beweglichen Protonen dominiert ist. Dabei nimmt die protonische Leitfähigkeit exponentiell mit der Temperatur zu. Aus temperatur- 25 abhängigen Messungen ist eine Aktivierungsenergie von 1.1 eV für den Prozess gefunden worden. Die hohe Dunkelleitfähigkeit der Protonen wird zum Beispiel bei der Methode des thermischen Fixierens genutzt, mit der sich quasi-permanente Hologramme in Lithiumniobat erzeugen lassen. Dabei wird das Material während oder nach dem Beleuchten auf Temperaturen um 180 °C erhitzt, was die 30 Beweglichkeit der Protonen im Material extrem steigert. Die Protonen bewegen sich dann durch Drift in dem durch Lichteinstrahlung erzeugten Raumladungsfeld

und kompensieren es aufgrund ihrer Ladung. Das führt dazu, dass während des Fixierprozesses keine oder nur geringe Beugungseffizienzen geschriebener Hologramme detektiert werden können.

Die Protonenkonzentration bei bislang bekanntem Material ist durch den

5 Züchtungsprozess der Kristalle festgelegt und damit durch den Hersteller vorgegeben. Messungen zeigen, dass die Protonenkonzentration bei maximal etwa  $2.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  liegt (s. Tabelle). In der Tabelle sind eingetragen gemessene Protonenkonzentrationen kongruent schmelzender, undotierter Lithiumniobat-Kristalle. Es zeigt sich, dass die Protonenkonzentrationen handelsüblicher Kristalle

10 verschiedener Hersteller nicht sonderlich stark voneinander abweichen. Es lässt sich daraus also ableiten, dass handelsübliche, kongruent schmelzende Lithiumniobat-Kristalle eine Protonenkonzentration von maximal  $2.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  haben.

Hersteller	Bezeichnung	Zusammensetzung	$C_{\text{H}^+} [10^{24} \text{ m}^{-3}]$
Crystal Technology	CR1	kongruent	1.89 – 2.19
Deltronic Crystal	DEL1	kongruent	0.91 – 1.41
Oxide	OX1	kongruent	1.59 – 1.78
Oxide	OX2	kongruent	1.40 – 1.44
Oxide	OX3	kongruent, 1% MgO	0.50 – 0.56
Oxide	OX4	kongruent, 1% MgO	0.30 – 0.32
Roditi	RO1	kongruent	1.65 – 1.84
Thorlabs	TH1	kongruent	2.03 – 2.42

Es ist zudem bekannt, dass sich die Protonenkonzentration durch eine der

15 beschriebenen Methoden ändert. Die Erfindung liegt nun darin, sich den direkten Zusammenhang zwischen der Protonenkonzentration und der Verminderung von optischem Schaden zu Nutze zu machen. Dabei hat es sich als besonders vorteilhaft erwiesen, den Kristall außerdem einem Heizprozess auszusetzen.

Dieses Vorgehen ist aus dem Stand der Technik nicht bekannt. Letztendlich wurde

20 bislang der Protonenkonzentration von Lithiumniobat- und Lithiumtantalat-

Volumenkristallen keine Bedeutung im Hinblick auf die Verminderung des optischen Schadens zugemessen. Ein Zusammenhang zwischen der protonischen Dunkelleitfähigkeit und der Verringerung des optischen Schadens wurde bislang nicht gesehen.

5 Aus dem Stand der Technik ist bekannt, dass protonenausgetauschte Wellenleiter in Lithiumniobat, also integriert-optische Komponenten, eine stark erhöhte Dunkelleitfähigkeit zeigen. Die gezielte Übertragung dieses Effekts auf allgemeine Kristalle und sein Einsatz zur Reduktion des optischen Schadens ist jedoch unbekannt. Es ist bisher auch nicht bekannt, diese Komponenten zwecks weiterer

10 Erhöhung der protonischen Dunkelleitfähigkeit zu heizen.

Ganz allgemein ist auch schon darüber berichtet worden, dass Bereiche in Lithiumniobat-Kristallen mit hoher Protonenkonzentration eine höhere Resistenz gegenüber optischer Beschädigung zeigen. Allerdings wird nicht die Steigerung der Konzentration von Protonen zur Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit und damit 15 zur Nutzbarmachung des Effektes vorgeschlagen. Das war auch nicht möglich, da im Rahmen dieser Arbeit keinerlei Interpretation des Effekts geliefert und kein Zusammenhang zwischen der Protonenkonzentration und der Dunkelleitfähigkeit hergestellt worden ist. Auch wird das Heizen des Kristalls nicht vorgeschlagen, um die Dunkelleitfähigkeit zu erhöhen.

20 Erfindungsgemäß wird die protonische Leitfähigkeit dadurch gesteigert, dass die Konzentration der Protonen im Material gezielt durch eine geeignete Vorbehandlung erhöht wird. Die Dunkelleitfähigkeit  $\sigma_0$  lässt sich schreiben als

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) , \quad \sigma_0 = \frac{c_{H^+} e^2 D_0}{k_B T} .$$

Sie wächst demnach einerseits mit der Temperatur T und andererseits linear mit 25 der Protonenkonzentration  $c_{H^+}$ . Dabei ist e die Elementarladung,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $D_0$  der exponentielle Vorfaktor der Diffusionskonstante und  $\varepsilon = 1.1 \text{ eV}$  die bereits eingeführte Aktivierungsenergie.

Die Protonenkonzentration von Lithiumniobat-Kristallen wird durch Auswertung von Absorptionsmessungen bestimmt. Dazu wird mit ordentlich polarisiertem Licht die OH<sup>-</sup>-Streckschwingung bei 2870 nm detektiert. Die Höhe dieser Absorptionsbande ist proportional zur Protonenkonzentration des Materials und

5 wird beschrieben durch:

$$c_{H^+} = 1.67 \times 10^{22} \text{ m}^{-2} \times \alpha_{2870 \text{ nm}}$$

Dabei ist  $\alpha_{2870 \text{ nm}}$  der Absorptionskoeffizient bei der angegebenen Wellenlänge.

Erfindungsgemäß wird die Protonenkonzentration um ein signifikantes Maß erhöht, wobei als signifikante Steigerung eine Steigerung um über 50%

10 anzusehen ist. Dadurch erhöht sich ebenfalls die Dunkelleitfähigkeit des Materials. Folglich verringert sich die Stärke des lichtinduzierten Raumladungsfeldes, während die Resistenz des Materials gegenüber optischer Beschädigung ansteigt.

Die Protonenkonzentration handelsüblicher Lithiumniobat-Kristalle kann durch Temperprozesse oder durch chemische Prozesse dauerhaft gesteigert werden.

15 Als Methoden bieten sich dabei das Heizen der Kristalle in protonenreicher Atmosphäre bei hohen Temperaturen um 1000°C und/oder mit angelegtem elektrischen Feld und/oder unter hohem Druck an. Beim einem chemischen Protonenaustausch werden Lithium-Ionen durch Protonen ersetzt. Durch diese Prozesse kann die Protonenkonzentration signifikant über das Niveau handelsüblicher Kristalle, das maximal bei etwa  $2.5 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  liegt, gesteigert werden. Mit den beschriebenen Methoden wird eine Protonenkonzentration von größer als  $4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  erreicht.

20 In einer besonderen Ausführungsform wird die Dunkelleitfähigkeit durch eine signifikante Steigerung der Deuteronenkonzentration über das handelsübliche Niveau hinaus erreicht. Als signifikant wird das Überschreiten eines Werts von  $1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  angesehen. In dieser Ausführungsform kommt statt der protonischen eine deuteronische Dunkelleitfähigkeit zum Tragen.

Beide genannten Arten der Dotierung können durchgeführt werden, indem der Kristall in einer entsprechend mit Ionen angereicherten Atmosphäre geheizt wird und/oder erhöhtem Druck und/oder einem elektrischen Feld ausgesetzt wird.

Eine Erhöhung der Dunkelleitfähigkeit kann dabei erfindungsgemäß gleichsam

5 durch eine Steigerung der Eisenkonzentration des Materials geschehen. So zeigen hoch eisendotierte Lithiumniobat-Kristalle eine Dunkelleitfähigkeit, die nicht mehr von Protonen dominiert ist. Stattdessen ist die Dunkelleitung jetzt elektronischer Natur: Durch thermische Anregung können Elektronen von  $Fe^{2+}$ -Zentren abgelöst und von  $Fe^{3+}$ -Zentren wieder eingefangen werden. Ein 10 lichtinduziertes Raumladungsfeld wird dadurch schnell wieder gelöscht. Die Erfindung beruht nun darauf, das Material so stark mit Eisen zu dotieren, dass die elektronische Dunkelleitfähigkeit signifikant erhöht wird. Dies hat wiederum ein Kurzschließen der lichtinduzierten Raumladungsfelder zur Folge und bewirkt damit 15 eine Steigerung der Resistenz gegenüber optischer Beschädigung.

15 In stark eisendotierten Lithiumniobat-Kristallen bildet sich eine signifikante Absorptionsbande im sichtbaren Spektralbereich aus, deren Maximum bei einer Wellenlänge von 477 nm liegt. Diese Absorption, die sich proportional zur  $Fe^{2+}$ -Konzentration im Kristall verhält, ist von Nachteil, wenn das optische Bauteil mit sichtbarem Licht arbeiten soll. Durch kurzfristiges Heizen des Kristalls in 20 geeigneter Atmosphäre bei Temperaturen um 1000 °C lässt sich allerdings  $Fe^{2+}$  dauerhaft in  $Fe^{3+}$  überführen und damit die störende Absorption verringern.

Stark eisendotierte Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat-Kristalle werden derzeit nicht zur Verminderung des optischen Schadens eingesetzt. Stattdessen erfolgt genau das Gegenteil: Die Hersteller legen Wert darauf, möglichst reine Kristalle zu 25 züchten, die so wenig Eisenverunreinigungen wie möglich enthalten. Damit soll der photorefraktive Effekt und folglich die Ausprägung des optischen Schadens unterbunden werden.

Außerdem kann eine erhöhte Dunkelleitfähigkeit dadurch erreicht werden, dass das Material nicht mit Eisen, sondern mit anderen extrinsischen Ionen dotiert ist, 30 deren Gesamtkonzentration den Wert an Restverunreinigungen handelsüblicher,

undotierter Lithiumniobat-Kristalle signifikant übersteigt. Als signifikant wird das Überschreiten eines Werts von  $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  angesehen.

Es ist im Hinblick auf beide erfindungsgemäß vorgeschlagenen Methoden vorteilhaft, den jeweiligen Effekt mit der Methode der Temperaturerhöhung des Kristalls zu verknüpfen. Dadurch erhöht sich die protonische, die deuteronische beziehungsweise die elektronische Dunkelleitfähigkeit noch weiter, so dass die Resistenz des Kristalls gegenüber optischer Beschädigung weiter zunimmt. Das erlaubt, optische Bauteile unter Beibehaltung der Methode des Kristallheizens einzusetzen, die aber dann weitaus höheren Lichtleistungen ausgesetzt werden können als bisher, bevor störender optischer Schaden auftritt.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Erfindung eine neue Methode darstellt, den optischen Schaden in Volumenkristallen zu vermindern und damit das Material für einen größeren Anwendungsbereich attraktiv zu machen. Durch Dotierung der Kristalle mit großen Mengen von Protonen, Deuteronen oder Eisen-Ionen wird die Dunkelleitfähigkeit des Materials stark erhöht. Zusätzliches Heizen des Materials verstärkt den Effekt. Das Verfahren führt zum Kurzschließen der lichtinduzierten Raumladungsfelder und damit zur Reduktion des photorefraktiven Effekts. Als Konsequenz wird der Kristall resistent gegenüber optischer Beschädigung.

## Ansprüche

1. Verfahren zur Desensibilisierung eines Kristalls mit nichtlinearen optischen Eigenschaften, insbesondere eines Lithiumniobat- oder Lithiumtantalat Kristalls, gegen Schadennahme bei intensiver Lichteinwirkung („optical damage“), wobei der Schaden durch lichtinduzierte Änderungen der Brechungsindizes hervorgerufen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dunkelleitfähigkeit des Kristalls durch Dotierung mit extrinsischen Ionen erhöht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Kristall mit Protonen dotiert wird, welche die protonische Dunkelleitfähigkeit erhöhen, wobei eine Konzentration von mehr als  $3 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ , insbesondere mehr als  $4 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  erreicht wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Kristall mit Deuteronen dotiert wird, welche die deuteronische Dunkelleitfähigkeit erhöhen, wobei eine Konzentration von mehr als  $1 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  erreicht wird.
4. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Kristall mit Ionen dotiert wird, welche die elektronische Dunkelleitfähigkeit erhöhen, wobei eine Konzentration von mehr als  $2 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$  erreicht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Ionen Eisen-Ionen sind, deren Konzentration mehr als  $1 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$  erreicht.
6. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Ionenkonzentration durch Heizen des Kristalls in einer ionenreichen Atmosphäre erhöht wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass das Heizen unter Beaufschlagung durch hohen Druck, insbesondere über 100bar, geschieht.
- 5 8. Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche,  
**dadurch gekennzeichnet**, dass während der Dotierung ein elektrisches Feld an den Kristall angelegt wird.
9. Kristall, der durch Erhöhung seiner Dunkelleitfähigkeit durch das Verfahren nach einem der vorherigen Ansprüche desensibilisiert ist.
- 10 10. Optisches Bauteil aufweisend einen Kristall nach Anspruch 9.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 03/04191A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 G01F1/00 C30B29/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C30B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>KAMBER N Y ET AL: "Threshold effect of incident light intensity for the resistance against the photorefractive light-induced scattering in doped lithium niobate crystals"            OPTICS COMMUNICATIONS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, vol. 176, no. 1-3, March 2000 (2000-03), pages 91-96, XP004191573            ISSN: 0030-4018            page 93 - page 94</p> <p>-----</p> <p style="text-align: center;">-/-</p>	1,9,10

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the International filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

24 May 2004

Date of mailing of the International search report

02/06/2004

## Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax (+31-70) 340-3016

## Authorized officer

Cook, S

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 03/04191

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BUSE K ET AL: "Development of thermally fixed holograms in photorefractive lithium-niobate crystals without light" OPTICAL MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, vol. 18, no. 1, October 2001 (2001-10), pages 17-18, XP004321030 ISSN: 0925-3467	
A	GALAMBOS L ET AL: "Doubly doped stoichiometric and congruent lithium niobate for holographic data storage" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, vol. 229, no. 1-4, July 2001 (2001-07), pages 228-232, XP004251062 ISSN: 0022-0248	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0174, no. 52 (C-1099), 19 August 1993 (1993-08-19) & JP 5 105594 A (HITACHI METALS LTD), 27 April 1993 (1993-04-27) abstract	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0180, no. 46 (C-1157), 25 January 1994 (1994-01-25) & JP 5 270992 A (DAISO CO LTD), 19 October 1993 (1993-10-19) abstract	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0174, no. 52 (C-1099), 19 August 1993 (1993-08-19) & JP 5 105593 A (HITACHI METALS LTD), 27 April 1993 (1993-04-27) abstract	
A	EP 0 824 217 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE) 18 February 1998 (1998-02-18)	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0174, no. 52 (C-1099), 19 August 1993 (1993-08-19) & JP 5 105590 A (HITACHI METALS LTD), 27 April 1993 (1993-04-27) abstract	
A	US 2002/088966 A1 (STOLL HAROLD M) 11 July 2002 (2002-07-11)	
		-/-

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/DE 03/04191

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	ZHANG Y ET AL: "Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, vol. 233, no. 3, December 2001 (2001-12), pages 537-540, XP004305554 ISSN: 0022-0248 -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 03/04191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
JP 5105594	A 27-04-1993	NONE		
JP 5270992	A 19-10-1993	NONE		
JP 5105593	A 27-04-1993	NONE		
EP 0824217	A 18-02-1998	JP 10063170 A DE 69718575 D1 DE 69718575 T2 EP 0824217 A2 US 2002098418 A1		06-03-1998 27-02-2003 20-11-2003 18-02-1998 25-07-2002
JP 5105590	A 27-04-1993	NONE		
US 2002088966	A1 11-07-2002	US 5902519 A		11-05-1999

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 03/04191

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes  
IPK 7 G01F1/00 C30B29/30

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C30B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, INSPEC

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie <sup>a</sup>	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>KAMBER N Y ET AL: "Threshold effect of incident light intensity for the resistance against the photorefractive light-induced scattering in doped lithium niobate crystals"            OPTICS COMMUNICATIONS, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL,            Bd. 176, Nr. 1-3, März 2000 (2000-03),            Seiten 91-96, XP004191573            ISSN: 0030-4018            Seite 93 – Seite 94</p> <p>-----</p> <p>-/-</p>	1,9,10

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- \*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- \*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- \*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- \*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts
24. Mai 2004	02/06/2004
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Cook, S

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 03/04191

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	BUSE K ET AL: "Development of thermally fixed holograms in photorefractive lithium-niobate crystals without light" OPTICAL MATERIALS, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B.V. AMSTERDAM, NL, Bd. 18, Nr. 1, Oktober 2001 (2001-10), Seiten 17-18, XP004321030 ISSN: 0925-3467	
A	GALAMBOS L ET AL: "Doubly doped stoichiometric and congruent lithium niobate for holographic data storage" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, NORTH-HOLLAND PUBLISHING CO. AMSTERDAM, NL, Bd. 229, Nr. 1-4, Juli 2001 (2001-07), Seiten 228-232, XP004251062 ISSN: 0022-0248	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0174, Nr. 52 (C-1099), 19. August 1993 (1993-08-19) & JP 5 105594 A (HITACHI METALS LTD), 27. April 1993 (1993-04-27) Zusammenfassung	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0180, Nr. 46 (C-1157), 25. Januar 1994 (1994-01-25) & JP 5 270992 A (DAISO CO LTD), 19. Oktober 1993 (1993-10-19) Zusammenfassung	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0174, Nr. 52 (C-1099), 19. August 1993 (1993-08-19) & JP 5 105593 A (HITACHI METALS LTD), 27. April 1993 (1993-04-27) Zusammenfassung	
A	EP 0 824 217 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE) 18. Februar 1998 (1998-02-18)	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 0174, Nr. 52 (C-1099), 19. August 1993 (1993-08-19) & JP 5 105590 A (HITACHI METALS LTD), 27. April 1993 (1993-04-27) Zusammenfassung	
A	US 2002/088966 A1 (STOLL HAROLD M) 11. Juli 2002 (2002-07-11)	
		-/-

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/DE 03/04191

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	ZHANG Y ET AL: "Growth and properties of Zn doped lithium niobate crystal" JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH, NORTH-HOLLAND PUBLISHING, AMSTERDAM, NL, Bd. 233, Nr. 3, Dezember 2001 (2001-12), Seiten 537-540, XP004305554 ISSN: 0022-0248 -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 03/04191

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 5105594	A 27-04-1993	KEINE	
JP 5270992	A 19-10-1993	KEINE	
JP 5105593	A 27-04-1993	KEINE	
EP 0824217	A 18-02-1998	JP 10063170 A DE 69718575 D1 DE 69718575 T2 EP 0824217 A2 US 2002098418 A1	06-03-1998 27-02-2003 20-11-2003 18-02-1998 25-07-2002
JP 5105590	A 27-04-1993	KEINE	
US 2002088966	A1 11-07-2002	US 5902519 A	11-05-1999